

3.W2608-01

COMPOSITION COMPRISING HYDROXYBENZYL GROUP ADDUCT MIXTURE OF TRISPHENOL COMPOUND AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP6312947
Publication date: 1994-11-08
Inventor: YAMASHITA TAKEHIRO; others: 02
Applicant: HONSYU KAGAKU KOGYO KK
Classification:
- international: C07C39/15; C07C37/16
- european:
Application number: JP19930105471 19930506
Priority number(s):

[Report a data error here](#)**Abstract of JP6312947**

PURPOSE: To provide a composition comprising a hydroxybenzyl group adduct mixture of a trisphenol compound useful as an epoxy resin-curing agent excellent in uniform curing reactivity, as a non-volatile resin additive excellent in an oxidation-preventing characteristic for a long period, etc.

CONSTITUTION: A composition comprises the mixture of the addition products of hydroxybenzyl groups to a trisphenol compound of formula I {X is CH, C-CH₃, group of formula II; at least one of R<i> groups [(i)s are 1-5, 6-10 and 11-15] is OH; at least one of R<i-1> and R<i+1> adjacent to the OH on each aromatic ring is non-substituted or substituted hydroxybenzyl of formula III [at least one of Q<j> (j is 1-5) is OH, and the remaining groups are H, lower alkyl, lower cycloalkyl, aromatic group], and the remaining group is H, lower alkyl, lower cycloalkyl, aromatic group}, the average number of the hydroxybenzyl groups per molecule of the addition product being 3-6. The composition is produced by reacting the trisphenol compound with formaldehyde and reacting the produced methyolated trisphenol compound with a phenol compound in the presence of an acid catalyst.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

This Page Blank (uspto)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-312947

(43)公開日 平成6年(1994)11月8日

(51)Int.CI.

識別記号

F I

C07C 39/15
37/16
// C07B 61/008930-4H
8930-4H
300

審査請求 未請求 請求項の数13 ○L (全9頁)

(21)出願番号

特願平5-105471

(22)出願日

平成5年(1993)5月6日

(71)出願人 000243272
 本州化学工業株式会社
 東京都中央区八重洲1丁目5番3号

(72)発明者 山下 雄大
 和歌山県和歌山市井ノ口78-1

(72)発明者 木村 純
 和歌山県和歌山市宇須3丁目3-39

(72)発明者 熊木 潔
 和歌山県和歌山市宇須3丁目3-39

(74)代理人 弁理士 牧野 逸郎

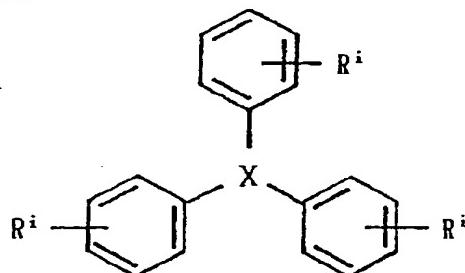
(54)【発明の名称】トリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基付加体の混合物からなる組成物及びその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】エポキシ樹脂の硬化剤として均一硬化反応性にすぐれ、或いは非揮発性で且つ酸化防止能の長期維持性にすぐれ、分子量分布が単分散に近いトリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基付加体の混合物からなる組成物を提供する。

の1分子当たりの平均のヒドロキシベンジル基の数が3～6の範囲にある混合物からなることを特徴とする。

【構成】

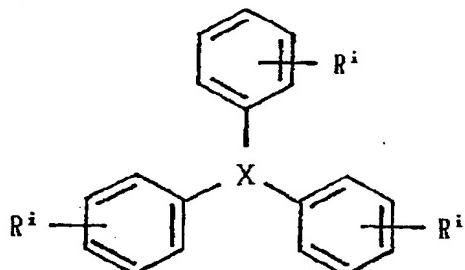


(具体的には、例えば、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン)で表わされるトリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基付加体の混合物からなり、これらトリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基付加体

【特許請求の範囲】

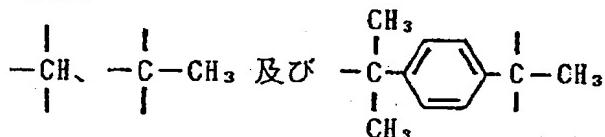
【請求項1】一般式(I)

【化1】



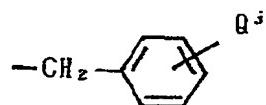
〔式中、Xは、

【化2】



よりなる群から選ばれる3価の基を示し、各芳香環上のRⁱ (i=1~5, 6~10及び11~15) の少なくとも1つは水酸基を示し、各芳香環上のその水酸基に隣接するRⁱ⁻¹ 及びRⁱ⁺¹ の少なくとも1つは一般式(I)

【化3】



(式中、Q^j (j=1~5) の少なくとも1つは水酸基を示し、残余は水素、低級アルキル基、低級シクロアルキル基、又は芳香族基を示す。) で表わされる無置換又は置換のヒドロキシベンジル基を示し、前記Rⁱ の残余は水素、低級アルキル基、低級シクロアルキル基又は芳香族基を示す。] で表わされるトリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基付加体の混合物からなり、これらトリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基付加体の1分子当たりの平均のヒドロキシベンジル基の数が3~6の範囲にある混合物からなることを特徴とする組成物。

【請求項2】主成分が1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンへのヒドロキシベンジル基付加体である混合物からなることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項3】主成分が1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンへのヒドロキシベンジル基付加体である混合物からなることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項4】主成分が1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニ

ル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへのヒドロキシベンジル基付加体である混合物からなることを特徴とする請求項1記載の組成物

【請求項5】主成分がトリスフェノール類への4-ヒドロキシベンジル基付加体及び2-ヒドロキシベンジル基付加体である混合物からなることを特徴とする請求項1記載の組成物

10 【請求項6】主成分がトリスフェノール類への4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル基付加体及び2-ヒドロキシ-3-メチルベンジル基付加体である混合物からなることを特徴とする請求項1記載の組成物

【請求項7】主成分がトリスフェノール類への2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル基付加体である混合物からなることを特徴とする請求項1記載の組成物

【請求項8】主成分がトリスフェノール類への4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルベンジル基付加体である混合物からなることを特徴とする請求項1記載の組成物

20 【請求項9】主成分がトリスフェノール類への4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルベンジル基付加体である混合物からなることを特徴とする請求項1記載の組成物

【請求項10】主成分がトリスフェノール類への4-ヒドロキシ-2-メチル-5-t-ブチルベンジル基付加体及び2-ヒドロキシ-6-メチル-3-t-ブチルベンジル基付加体である混合物からなることを特徴とする請求項1記載の組成物

【請求項11】主成分がトリスフェノール類への2-ヒドロキシ-5-メチル-3-t-ブチルベンジル基付加体である混合物からなることを特徴とする請求項1記載の組成物

30 【請求項12】主成分がトリスフェノール類への4-ヒドロキシ-2-メチル-5-シクロヘキシルベンジル基付加体及び2-ヒドロキシ-6-メチル-3-シクロヘキシルベンジル基付加体である混合物からなることを特徴とする請求項1記載の組成物

【請求項13】塩基性触媒の存在下に、トリスフェノール類とホルムアルデヒドとの反応によつてメチロール化トリスフェノールを製造し、次いで、酸性触媒の存在下に、上記メチロール化トリスフェノールに無置換又は置換のフェノール化合物を反応させることを特徴とするトリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基付加体の混合物からなる組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、均一硬化反応性にすぐれたエポキシ樹脂硬化剤、非揮発性で酸化防止能の長期維持性にすぐれた樹脂添加剤等として有用である新規なトリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基付加体の混合物からなる組成物に関する。

3

【従来の技術】従来より、エポキシ樹脂の硬化剤としては、アミン類、酸無水物、フェノールノボラック樹脂等が用いられているが、近年、積層板、封止材、粉体塗料の用途においても、製品高性能化の要請から、フェノールノボラック樹脂が見直されて、特に、電気・電子材料関係に好適に利用されている。

【0003】フェノールノボラック樹脂は、一般に、フェノール類とホルムアルデヒドとを酸触媒の存在化下に付加縮合反応させて得られるものである。従つて、フェノールノボラック樹脂は、主として、フェノール核がメチレン結合により結合されており、通常、フェノール核が2～20個の範囲から構成される分子量分布の広い樹脂である。このように、フェノールノボラック樹脂は、分子量分布が広いために、エポキシ樹脂の硬化剤として用いた場合は、高架橋密度の硬化物を得ることが困難であり、また、繰返し製造を行なった場合、原料の調合や製造条件の僅かな違いによって、分子量及び分子量分布の再現性に問題があり、それ故、硬化物の品質の信頼性に問題があった。

【0004】他方、プラスチックスには、通常、その劣化を防止するために、各種の添加剤が用いられており、特に、酸化を防止するためには、通常、ヒンダードフェノール化合物といわれる酸化防止剤が用いられている。しかしながら、従来、ヒンダードフェノール酸化防止剤としては、モノフェノール型或いはビスフェノール型のものが用いられており、これらは、プラスチックスに添加した場合、それらの分子量が小さいために、揮発し、蒸散し、或いは樹脂中で表面に移動したりするので、長期間にわたる酸化防止能の保持性に課題があった。

【0005】フェノール化合物へのヒドロキシベンジル基付加体については、フェノール化合物として、ビスフェノールA及びp,p'-ビスフェノールFを用いた場合が特願平3-200776号公報に記載されているが、フェノール化合物として、トリスフェノール類を用いた場合については、従来、知られていない。

[0.006]

【発明が解決しようとする問題点】本発明は、上述した従来の技術に鑑み、特に、エポキシ樹脂の硬化剤として均一硬化反応性にすぐれ、或いは非揮発性で、且つ、酸化防止能の長期維持性にすぐれ、分子量分布が単分散に近い新規なトリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基付加体の混合物からなる組成物、及びそのような組成物の製造方法を提供することを目的とする。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明によるトリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基付加体の混合物からなる組成物は、一般式（Ⅰ）

[0008]

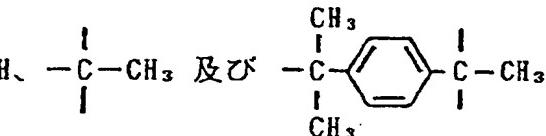
[华1]

10

【0009】 [式中、Xは、

[0 0 1 0]

(化 5)



【0011】よりなる群から選ばれる3価の基を示し、各芳香環上の R^i ($i = 1 \sim 5, 6 \sim 10$ 及び $11 \sim 15$) の少なくとも1つは水酸基を示し、各芳香環上のその水酸基に隣接する R^{i-1} 及び R^{i+1} の少なくとも1つは一般式 (II)

[0012]

[化 6]

$$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$$

(11)

〔0013〕(式中、Q^j (j = 1~5) の少なくとも1つは水酸基を示し、残余は水素、低級アルキル基、低級シクロアルキル基、又は芳香族基を示す。)で表わされる無置換又は置換のヒドロキシベンジル基を示し、前記Rⁱの残余は水素、低級アルキル基、低級シクロアルキル基又は芳香族基を示す。]で表わされるトリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基付加体の混合物からなり、これらトリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基付加体の1分子当たりの平均のヒドロキシベンジル基の数が3~6の範囲にある混合物からなることを特徴とする。

【0014】本発明による組成物において、前記一般式(I)で表わされるトリスフェノール類としては、例えば、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ジ(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-(2-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ジ(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)メタン、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)エタノ基]フェニル]エタン等である。

ニル) - 2 - プロピル] フェニル) エタン等を挙げることができる。

【0015】本発明による組成物において、前記一般式(I)で表わされるヒドロキシベンジル基としては、具体的には、例えば、4-ヒドロキシベンジル基、2-ヒドロキシベンジル基、4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル基、2-ヒドロキシ-3-メチルベンジル基、2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル基、4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルベンジル基、4-ヒドロキシ-2-メチル-5-t-ブチルベンジル基、2-ヒドロキシ-6-メチル-3-t-ブチルベンジル基、2-ヒドロキシ-5-メチル-3-シリロヘキシルベンジル基、2-ヒドロキシ-6-メチル-3-シクロヘキシルベンジル基等を挙げることができる。

【0016】本発明によるこのようなトリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基付加体の混合物からなる組成物は、本発明に従って、第一段の工程として、塩基性触媒の存在下に、トリスフェノール類とホルムアルデヒドとの反応によってメチロール化トリスフェノールを製造し、次いで、第二段の工程として、酸性触媒の存在下に、上記メチロール化トリスフェノールに無置換又は置換のフェノール化合物を反応させることによって得ることができる。

【0017】上記第一段の工程は、通常、塩基性触媒の存在下、水溶媒又は水と有機溶媒との混合溶媒中にて、原料であるトリスフェノール類の水酸基に対して、ホルムアルデヒドを過剰に反応させることによって行なわれる。この第一段の工程に用いられるホルムアルデヒドは、市販のホルマリン水溶液をそのまま利用できるほか、水存在下において、ホルムアルデヒドと同様に作用するパラホルムアルデヒドやトリオキサンも用いることができる。

【0018】上記塩基性触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物や酢酸塩、水酸化カルシウム、水酸化亜鉛、水酸化マグネシウム等の2価金属、好ましくは、アルカリ土類金属の水酸化物や酢酸塩、ビリジン、トリメチルアミン、トリブチルアミン等の第3級アミン類等を挙げることができる。これらの中では、特に、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムが好ましく用いられる。

【0019】第一段の工程は、通常、水の存在下で行なわれるが、トリスフェノール類の水に対する親和性を高めるために、例えば、メタノール、エタノール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、カルピトール等のアルコール性溶媒、或いはテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミ

ド、N-メチルピロリドン等の水溶性の有機溶媒も、場合によっては、用いられる。

【0020】第一段の工程において、トリスフェノール類に対するホルムアルデヒトの使用割合は、トリスフェノール類の水酸基の数に対して、通常、2.0~1.0倍モルの範囲、好ましくは、2.5~5.0倍モルの範囲である。また、塩基性触媒の使用量は、トリスフェノール類の有する水酸基の数に対して、通常、1.0~5倍モルの範囲、好ましくは、1.1~1.5倍モルの範囲である。溶媒は、原料であるトリスフェノール類とホルマリンとの総重量が、通常、10~50重量%、好ましくは、30~45重量%となるような範囲で用いられる。

【0021】また、第一段の工程は、通常、0~60℃、好ましくは、30~40℃の範囲の温度にて、通常、1~72時間、好ましくは、4~12時間程度にわたって行なわれるが、しかし、本発明の方法は、これらの条件に特に制限されるものではない。このような第一段の工程が終了すれば、得られた反応混合物中の塩基性触媒を酸で中和した後、反応混合物中の有機溶媒と水との溶媒混合比を調整することによって、溶媒から結晶を析出させ、この結晶を反応混合物から濾取することによって、メチロール化トリスフェノールを得ることができる。

【0022】次いで、第二段の工程において、上述のようにして得られたメチロール化トリスフェノールに対する無置換又は置換フェノール化合物の反応は、通常、酸性触媒の存在下、無溶媒又は有機溶媒の存在下に、メチロール化トリスフェノールの水酸基の数に対して過剰の無置換又は置換のフェノール化合物を反応させることによって行なわれる。

【0023】このような第二段の工程に用いられる無置換又は置換フェノール化合物としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、p-クレゾール、m-クレゾール、o-イソブロピルフェノール、o-sec-ブチルフェノール、m-sec-ブチルフェノール、o-t-ブチルフェノール、m-t-ブチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、o-スチレン化フェノール、o-シクロヘキシルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、2, 4-ジメチルフェノール(2, 4-キシレノール)、2, 5-ジメチルフェノール(2, 5-キシレノール)、2, 6-ジメチルフェノール(2, 6-キシレノール)、2, 4-ジ-sec-ブチルフェノール、2, 6-ジ-sec-ブチルフェノール、2, 4-ジ-t-ブチルフェノール、2, 6-ジ-t-ブチルフェノール、2-メチル-6-t-ブチルフェノール、2-メチル-4-t-ブチルフェノール、3-メチル-6-t-ブチルフェノール、4-メチル-2-t-ブチルフェノール、2-メチル-4-シクロヘキシルフェノール、3-メチル-6-シクロヘキシルフェノール等を挙げることができる。

【0024】本発明によれば、これらの中では、フェノール、o-クレゾール、p-クレゾール、2,4キシレノール、2,6キシレノール等、比較的立体障害の小さいフェノール化合物は、エポキシ樹脂の硬化剤用途の組成物に好ましく用いられ、また、o-t-ブチルフェノール、o-スチレン化フェノール、o-シクロヘキシリルフェノール、2,6-ジ-t-ブチルフェノール、2-メチル-6-t-ブチルフェノール、3-メチル-6-t-ブチルフェノール等の比較的立体障害の大きなフェノール化合物は、樹脂の酸化防止用添加剤用途に好適に用いられるが、これらに制限されるものではない。

【0025】これらの無置換又は置換フェノール化合物は、単独にて、又は2種以上の混合物として用いられる。第二段の工程において、酸性触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機スルホン酸類、シウ酸、酢酸等のカルボン酸類等が用いられ、これらの中では、特に、塩酸が好ましく用いられる。

【0026】第二段の工程は、無溶媒下に行なうことができるが、反応時における反応温度の調整、反応系の粘度の調整等を容易にするために、有機溶媒の存在下で行なうともできる。ここに、有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の脂肪族アミド等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0027】また、第二段の工程において、メチロール化トリスフェノールに対する上記無置換又は置換フェノール化合物の使用割合は、メチロール化トリスフェノールのメチロール基の数に対して、通常、1~100倍モルの範囲、好ましくは、5~20倍モルの範囲である。酸性触媒の使用量は、メチロール化トリスフェノールに対して、通常、0.01~1倍モルの範囲、好ましくは、0.1~0.5倍モルの範囲である。溶媒を用いる場合には、メチロール化トリスフェノールと無置換又は置換のフェノール化合物の総重量が、通常、20~95重量%、好ましくは、50~90%となるような範囲で用いられる。

【0028】また、第二段の工程において、反応は、通常、10~100℃、好ましくは、20~50℃の範囲の温度にて、通常、1~48時間、好ましくは、5~20時間程度にわたって行なわれるが、本発明は、これらの条件に特に制限されるものではない。このような第二段の工程が終了すれば、用いた酸性触媒を中和して除去し、更に、過剰のフェノール化合物と、溶媒を用いた場合にはその溶媒を留去することによって、本発明によるトリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基付加体の混合物からなる組成物を得ることができる。

【0029】即ち、本発明による組成物は、第一段の工程として、トリスフェノール類に塩基性触媒の存在下にホルムアルデヒドを反応させて、メチロール化トリスフェノールを製造し、次いで、第二段の工程として、このメチロール化トリスフェノールに酸性触媒の存在下にフェノール化合物を反応させることによって得ができる上記トリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基付加体の混合物からなり、上記トリスフェノールの芳香核上のヒドロキシベンジル基の数は、芳香核1個につき

10 1~2の範囲にあり、従って、平均として、トリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基付加体の1分子当たりのヒドロキシベンジル基の数は4~6の範囲にある。

【0030】本発明による組成物は、トリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基のヘキサ付加体の高純度品を主成分とするものであってもよい。例えば、单一のトリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基の付加体が60%以上、場合によっては80%以上、又は90%以上の高純度品を主成分とするものであってもよい。本発明による組成物がこのような高純度品を主成分とする場合、トリスフェノール類へのヒドロキシベンジル付加体の芳香核上の水酸基に隣接したヒドロキシベンジル基が付加していない位置の構造は、原料として用いたトリスフェノール類の構造がそのまま保持されていてもよいし、また、メチロール基が付加したままの構造となつてもよい。

【0031】本発明による組成物は、原料として用いるトリスフェノールによって、その主成分が異なるが、上述したようなトリスフェノールに、先ず、ホルムアルデヒドを反応させ、次いで、フェノール化合物を反応させる方法によって、次のようなトリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基付加体主成分とする混合物からなる組成物を得ることができる。

【0032】即ち、1,1,1-t-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンへのヒドロキシベンジル基付加体の具体例としては、1,1,1-t-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンへの4-ヒドロキシペル基付加体及び2-ヒドロキシベンジル基付加体、1,1,1-t-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンへの4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル基付加体及び2-ヒドロキシ-3-メチルベンジル基付加体、1,1,1-t-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンへの2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル基付加体、1,1,1-t-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンへの4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルベンジル基付加体、1,1,1-t-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンへの4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルベンジル基付加体、1,1,1-t-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンへの4-ヒドロキシ-2-メチル-5-t-ブチルベンジル基付加体及び2-ヒドロキシ-6-メチル-3-t-ブチルベンジル基付加体、1,1,1-t-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンへの2-ヒドロキシ

40 フェノール類へのヒドロキシ-5-メチルベンジル基付加体、1,1,1-t-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンへの2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル基付加体、1,1,1-t-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンへの4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルベンジル基付加体、1,1,1-t-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンへの4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルベンジル基付加体、1,1,1-t-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンへの4-ヒドロキシ-2-メチル-5-t-ブチルベンジル基付加体及び2-ヒドロキシ-6-メチル-3-t-ブチルベンジル基付加体、1,1,1-t-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンへの2-ヒドロキシ

-5-メチル-3-t-ブチルベンジル基付加体、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンへの4-ヒドロキシ-2-メチル-5-シクロヘキシルベンジル基付加体及び2-ヒドロキシ-6-メチル-3-シクロヘキシルベンジル基付加体等を挙げることができる。

【0033】1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンへのヒドロキシペル基付加体の具体例としては、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンへの4-ヒドロキシペル基付加体及び2-ヒドロキシペル基付加体、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンへの4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル基付加体及び2-ヒドロキシ-3-メチルベンジル基付加体、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンへの2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル基付加体、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンへの4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルベンジル基付加体、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンへの4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルベンジル基付加体、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンへの4-ヒドロキシ-2-メチル-5-t-ブチルベンジル基付加体及び2-ヒドロキシ-6-メチル-3-t-ブチルベンジル基付加体等を挙げることができる。

【0034】また、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへのヒドロキシベンジル基付加体の具体例として、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへの4-ヒドロキシベンジル基付加体及び2-ヒドロキシ-3-メチルベンジル基付加体、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへの2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル基付加体、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへの4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルベンジル基付加体、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへの4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルベンジル基付加体、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへの4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルベンジル基付加体等を挙げることができる。

10 - (4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへの4-ヒドロキシ-2-メチル-5-t-ブチルベンジル基付加体及び2-ヒドロキシ-6-メチル-3-t-ブチルベンジル基付加体、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへの2-ヒドロキシ-5-メチル-3-t-ブチルベンジル基付加体、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへの4-ヒドロキシ-2-メチル-5-シクロヘキシルベンジル基付加体及び2-ヒドロキシ-6-メチル-3-シクロヘキシルベンジル基付加体等を挙げることができる。

【0035】本発明による好ましい様態によれば、単一のトリスフェノールを原料として用いて、これに塩基性触媒の存在下に、トリスフェノールの水酸基に対して過剰のホルムアルデヒドを反応させて、メチロール化トリスフェノールを得た後、更に、このメチロール化トリスフェノールに対して酸性触媒の存在下メチロール基に対して過剰のフェノール化合物を反応させることによって、上述したように単一のトリスフェノール類のヒドロキシベンジル基付加体を60%以上、好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上の純度で得ることができる。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、新規なトリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基付加体の混合物からなる組成物が提供され、特に好ましい様態によれば、単一のトリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基のヘキサ付加体を60%以上の純度で含む組成物が提供される。

【0037】本発明によるこのような組成物は、エポキシ樹脂の均一硬化反応性にすぐれた硬化剤や、又は非揮発性で酸化防止能の長期保持性にすぐれた樹脂添加剤として、有利に用いることができる。

【0038】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。尚、実施例において、トリスフェルール類とホルムアルデヒドとの反応生成物の解析は、(株)島津製作所製SPD-10A高速液体クロマトグラフに(株)島津製作所製のカラム(Shim pack CLC-ODS(6φ×150mm))を装着し、溶媒にメチルアルコール、移動相溶媒にメチルアルコール/0.2%酢酸水を60分でメチルアルコール50%から100%までのリニアグラジェントとし、流量1ml/分、カラム温度50℃、波長280nmの条件にて測定した。

【0039】トリスフェノール類へのヒドロキシベンジル基付加体の混合物からなる組成物中の構成成分の割合は、(株)島津製作所LC-6A型ゲル・パーキエーシヨン・クロマトグラフに昭和電工(株)製のカラム(Sh

odex KF-80M を 1 本、KF-802を一本、KF-802を 2 本) を装着し、溶媒にテトラヒドロフランを用いて、0.8ml/分の条件にて測定した。また、反応中間体及び反応生成物の同定は、IR 及びNMR によって常法に従って行なった。実施例中の部数は重量部数を示す。

【0040】実施例1

17%水酸化ナトリウム水溶液 79 部に、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタン 42 部を加え、攪拌下に均一に溶解させた後、これに 30% ホルムアルデヒド水溶液 73 部を 1 時間かけて滴下し、更に、7 時間攪拌し、反応させた。反応中、温度は 40 ~ 45°C に保った。

【0041】反応終了後、得られた反応混合物にメチルアルコール 68 部を加えた後、酢酸で中和し、この後、4 時間攪拌して、析出した結晶を濾過した。得られた結晶を 40%メタノール水溶液 68 部中、室温にて 1 時間リスラリー処理を行なった。この後、このスラリーを濾過して結晶を得、これを 50°C で乾燥させて、結晶 41 部を得た。

【0042】この結晶は、NMR 分析及び IR 分析の結果、1,1-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ(ヒドロキシメチル)フェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ(ヒドロキシメチル)フェニル)-2-プロピル]フェニル]エタン(以下、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへのメチロール基のヘキサ付加体という。)であることが確認された。

【0043】次いで、上記1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへのメチロール基のヘキサ付加体 30 部をメチルアルコール 160 部及びフェノール 376 部に溶解させて、均一な溶液を調製した。次に、この溶液を攪拌下に 30°C 以下に保持しながら、これに 3.5% 塩酸水溶液 26 部を滴下添加し、添加終了後、30°C で 4 時間攪拌して、メチロール基に対するフェノールの付加縮合反応を進行させた。

【0044】反応終了後、得られた反応混合物に 16% 水酸化ナトリウム水溶液 63 部を加えて中和し、減圧下で濃縮蒸留を行なって、メチルアルコール、未反応フェノール及び水を合計にて 537 部を反応系外に留去した。次いで、このようにして得られた濃縮蒸留残渣 118 部にトルエン 80 部及び水 186 部を加え、よく攪拌して、中和によって生成した塩化ナトリウムを残渣中から水層に移行させた後、静置し、分液して、反応生成物を含むトルエン溶液 194 部を得た。

【0045】このトルエン溶液を常圧、次いで減圧下に濃縮蒸留することによって、トルエン、未反応フェノール及び水を合計量にて 143 部を留去して、1,1-ジ

(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへのメチロール基のヘキサ付加体とフェノールとの反応生成物 51 部を得た。

【0046】この反応生成物のゲルバーミエーションクロマトグラフィーを測定した結果、主成分に該当する化合物のピーク面積の割合は 79% であり、また、その NMR を測定した結果、その主成分に該当する化合物は、1,1-ジ[4-ヒドロキシ-3,5-ジ[(ヒドロキシフェニル)メチル]フェニル]-1-[4-[2-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ[(ヒドロキシフェニル)メチル]フェニル)-2-プロピル]フェニル]エタン、即ち、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへのヒドロキシベンジル基のヘキサ付加体(ヒドロキシベンジル基の水酸基の付加位置は 4 一位又は 2 一位)であることが確かめられた。

【0047】実施例2

実施例 1 において、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンに代えて、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン 29 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、37%ホルムアルデヒド水溶液を用いてメチロール化反応を行ない、次いで、実施例 1 と同様に後処理して、反応生成物 31 部を取得了。この反応生成物は、1,1,1-トリス[(ヒドロキシメチル)フェニル]メタン(以下、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンへのメチロール基のヘキサ付加体という。)であることが IR 及びNMR 分析によって確かめられた。

【0048】次いで、上記1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンへのメチロール基のヘキサ付加体 23 部を、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへのメチロール基のヘキサ付加体に代えて用いた以外は、実施例 1 と同様にして、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンへのメチロール基のヘキサ付加体のメチロール基とフェノールとの反応を行ない、次いで、実施例 1 と同様に後処理して、

40 反応生成物 44 部を取得した。

【0049】この反応生成物のゲルバーミエーションクロマトグラフィーを測定した結果、主成分に該当するピーク面積の割合は 80% であり、更に、その主成分は、1,1,1-トリス[(4-ヒドロキシ-3,5-ジ(ヒドロキシフェニル)メチル)フェニル]メタン、即ち、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンへのヒドロキシベンジル基のヘキサ付加体(ヒドロキシベンジル基の水酸基の付加位置は 4 一位又は 2 一位)であることが NMR 分析より確かめられた。

50 【0050】実施例3

実施例1において、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-[4-ヒドロキシ]2-プロピル]フェニル]エタンに代えて、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン30部を用いた以外は、実施例1と同様にして、37%ホルムアルデヒド水溶液を用いたメチロール化反応を行ない、次いで、実施例1と同様に後処理して、反応生成物32部を取得した。

【0051】この反応生成物は、1,1,1-トリス[(4-ヒドロキシ-3,5-ジヒドロキシメチル)フェニル]エタン(以下、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンへのメチロール基のヘキサ付加体という。)であることがIR及びNMR分析によって確かめられた。

【0052】次いで、上記1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンへのメチロール基のヘキサ付加体24部を、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-[4-ヒドロキシフェニル]-2-プロピル]フェニル]エタンへのメチロール基のヘキサ付加体に代えて用いた以外は、実施例1と同様にして、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンへのメチロール基のヘキサ付加体のメチロール基とフェノールとの反応を行ない、次いで、実施例1と同様に後処理して、反応生成物45部を取得した。

【0053】この反応生成物のゲルバーミエーションクロマトグラフィーを測定した結果、主成分に該当するピーク面積の割合は79%であり、更に、その主成分は1,1,1-トリス[4-ヒドロキシ-3,5-ジ[(ヒドロキシフェニル)メチル]フェニル]エタン、即ち、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンへのヒドロキシベンジル基のヘキサ付加体(ヒドロキシベンジル基の水酸基の付加位置は4一位又は2一位)であることがNMR分析より確かめられた。

【0054】実施例4

実施例1に記載したと同じ方法によって製造した1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへのメチロール基のヘキサ付加体30部を用い、フェノールに代えて、オークレゾール432部を用いた以外は、実施例1と同様にして、メチロール基に対するオーケレゾールの付加縮合反応を行なせ、次いで、実施例1と同様に後処理を行なって、反応生成物55部を取得した。

【0055】この反応生成物のゲルバーミエーションクロマトグラフィーを測定した結果、主成分に該当するピーク面積の割合は70%であり、また、そのNMRを測定した結果、その主成分に該当する化合物は、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへの4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル基及び2-ヒドロキシ-3-メチルベンジル基のヘキサ付加体(両

ベンジル基の和)であることを確かめられた。

【0056】実施例5

実施例1に記載したと同じ方法によって製造した1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへのメチロール基のヘキサ付加体30部を用い、フェノールに代えて、2,6キシレノール488部を用いた以外は、実施例1と同様にして、メチロール基に対する2,6キシレノールの付加縮合反応を行なせ、次いで、実施例1と同様に後処理を行なって、反応生成物57部を取得した。

【0057】この反応生成物のゲルバーミエーションクロマトグラフィーを測定した結果、主成分に該当するピーク面積の割合は69%であり、また、そのNMRを測定した結果、その主成分に該当する化合物は、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへの4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルベンジル基のヘキサ付加体であることが確かめられた。

【0058】実施例6

実施例1に記載したと同じ方法によって製造した1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへのメチロール基のヘキサ付加体30部を用い、フェノールに代えて、2,6-ジ-t-ブチルフェノール824部を用いた以外は、実施例1と同様にして、メチロール基に対する2,6-ジ-t-ブチルフェノールの付加縮合反応を行なせ、次いで、実施例1と同様に後処理を行なって、反応生成物83部を取得した。

【0059】この反応生成物のゲルバーミエーションクロマトグラフィーを測定した結果、主成分に該当するピーク面積の割合は64%であり、また、そのNMRを測定した結果、その主成分に該当する化合物は、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへの4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルベンジル基のヘキサ付加体であることが確かめられた。

【0060】実施例7

実施例1に記載したと同じ方法によって製造した1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへのメチロール基のヘキサ付加体30部を用い、フェノールに代えて、3-メチル-6-シクロヘキシリルフェノール760部を用いた以外は、実施例1と同様にして、メチロール基に対する3-メチル-6-シクロヘキシリルフェノールの付加縮合反応を行なせ、次いで、実施例1と同様に後処理して、反応生成物83部を取得した。

【0061】この反応生成物のゲルバーミエーションクロマトグラフィーを測定した結果、主成分に該当するビ

ーク面積の割合は6.6%であり、また、そのNMRを測定した結果、その主成分に該当する化合物は、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへの4-ヒドロキシ-2-メチル-5-シクロヘキシリベンジル基及び2-ヒドロキシ-6-メチル-3-シクロヘキシリベンジル基のヘキサ付加体(両ベンジル基の和)であることが確かめられた。

【0062】実施例8

実施例1に記載したと同じ方法によって製造した1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへのメチロール基のヘキサ付加体30部を用い、メチルアルコールを使わずに、フェノール540部に溶解させた。

【0063】次いで、このようにして得られた溶液を攪拌下に30℃以下の温度に保持しながら、これに35%塩酸水溶液26部を滴下添加し、その添加終了後、反応系を密封下に40℃で4時間攪拌して、メチロール基に

対するフェノールの付加縮合反応を進行させた。次いで、反応終了後、実施例1と同様に後処理を行ない、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへのメチロール基のヘキサ付加体とフェノールとの反応生成物52部を得た。

【0064】この反応生成物のゲルバーミエーションクロマトグラフィーを測定した結果、主成分に該当するピーク面積の割合は9.7%であり、また、そのNMRを測定した結果、その主成分に該当する化合物は、1,1-ジ[4-ヒドロキシ-3,5-ジ[(ヒドロキシフェニル)メチル]フェニル]-1-[4-[2-[4-ヒドロキシ-3,5-ジ[(ヒドロキシフェニル)メチル]フェニル]-2-プロピル]フェニル]エタン、即ち、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エタンへのヒドロキシリベンジル基のヘキサ付加体(ヒドロキシリベンジル基の水酸基の付加位置は4-位又は2-位)であることが確かめられた。

This Page Blank (uspto)